

AI



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 195 04 007 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁶:
C 09 J 175/04
C 09 J 5/06
C 08 G 18/10
C 08 G 18/48
C 08 G 18/42
C 08 G 18/66
D 06 M 17/10
A 43 D 25/06
// C 08 G 18/76

②1 Aktenzeichen: 195 04 007.4
②2 Anmeldetag: 8. 2. 95
④3 Offenlegungstag: 14. 8. 96

DE 195 04 007 A 1

⑦1 Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦2 Erfinder:
Erfinder wird später genannt werden

⑤4 Feuchtigkeithärtender Polyurethan-Schmelzklebstoff

⑤7 Der erfindungsgemäße Schmelzklebstoff enthält
A) mindestens ein Polyurethan-Präpolymer aus
a) mindestens einem Polyisocyanat, insbesondere Toluoldiisocyanat und/oder MDI,
b) mindestens einem Polyalkylenglykol in einer Konzentration von mehr als 10 Gew.-%, bezogen auf den Schmelzklebstoff insgesamt, insbesondere Polypropylenglykol,
c) mindestens einen Polyester glykol, vorzugsweise aus mindestens 2 Polyester glykolen mit unterschiedlicher Glasumwandlungstemperatur und
d) mindestens einen Kettenverlängerer sowie
B) gegebenenfalls Zusätzen wie
e) ein Harz, insbesondere ein Kohlenwasserstoffharz und
f) einen Stabilisator, insbesondere Toluol-sulfonyl-isocyanat.
Vorzugsweise hat der Schmelzklebstoff eine Schmelzviskosität im Bereich von 10 bis 300 Pa.s bei 130°C. Das PU-Präpolymer hat im DSC-Diagramm nur eine Tg. Der Schmelzklebstoff zeichnet sich durch eine hohe Kriechfestigkeit bei ebenfalls hoher Anfangs- und Endfestigkeit aus. Er findet daher vorwiegend in der Schuhindustrie Verwendung, insbesondere in Auftragsmaschinen, die in die Schuhproduktionslinie integrierbar sind, die keine Vorvernetzungsstufe mit Dampf bzw. keinen Trockenkanal enthält. Der Schmelzklebstoff wird vorzugsweise im Einstufenverfahren hergestellt.

DE 195 04 007 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen feuchtigkeitshärtenden Polyurethan-Schmelzklebstoff, seine Herstellung und seine Verwendung in der Schuhindustrie.

Unter "feuchtigkeitshärtendem Polyurethan-Schmelzklebstoff" wird ein weitgehend lösungsmittelfreier Klebstoff mit Urethan-Gruppen verstanden, der bei Raumtemperatur fest ist und nach der Applikation in Form seiner Schmelze nicht nur durch Abkühlen physikalisch bindet, sondern auch durch chemische Reaktion von noch vorhandenen Isocyanatgruppen mit Feuchtigkeit. Erst nach dieser chemischen Aushärtung unter Molekülvergrößerung erhält der Klebstoff seine endgültigen Eigenschaften.

Derartige feuchtigkeitshärtende Polyurethan-Schmelzklebstoffe sind für verschiedene Substrate bekannt:

In der EP 0 421 154 wird ein schnell kristallisierendes, Isocyanatgruppen enthaltendes Polyurethan-System beschrieben, das auf einem Polyesterdiol A mit einem Schmelzpunkt von 30 bis 60°C und einem Polyesterdiol B mit einem Schmelzpunkt von 65 bis 150°C sowie einem Polyisocyanat D basiert. Es kann auch noch als Kettenverlängerer ein Diol C mit einem Molekulargewicht von < 400 enthalten. Das Polyurethan-System kann direkt aus diesen Komponenten in einer einzigen Stufe hergestellt werden, aber auch mehrere Stufen sind möglich. Das so erhaltene Polyurethan-System ist teilkristallin und soll als Montage-Klebstoff eingesetzt werden, insbesondere aber als Buchbinder-Klebstoff.

In der DE 32 36 313 wird ein Schmelzklebstoff beschrieben, der aus 20 bis 90 Gew.-% eines präpolymeren Isocyanats und 5 bis 50 Gew.-% eines niedermolekularen Keton-Harzes besteht sowie noch 0 bis 75 Gew.-% eines thermoplastischen Polyurethans enthalten kann. Bei dem präpolymeren Isocyanat handelt es sich um ein reaktives Polyurethanpräpolymer aus

1. einem aromatischen Diisocyanat und/oder
2. einem Präpolymeren dieses Isocyanats sowie aus
3. einem Polyether oder einem Polyester mit OH-Gruppen und
4. einem kurzkettigen Diol.

In dem einzigen Herstellungsbeispiel werden neben 516 g eines Polyesterdiols noch 74 g Tripropylenglykol als Kettenverlängerungsmittel zugegeben. Das Präpolymere wird in einer einzigen Stufe aus den Komponenten hergestellt und hat eine Viskosität von 50 bis 40 000 Pa·s bei 20°C. Der Schmelzklebstoff eignet sich zum Verkleben von thermoplastischen und duroplastischen Kunststoffen, Schaumstoffen, lackierten Oberflächen, Holz- und Holzwerkstoffen, Papier, Leder, Kunstleder, Gummi, Textilien, Non-woven-Materialien und Metallen.

In der EP 0 340 906 wird ein Polyurethan-Schmelzklebstoff beschrieben, der eine Mischung von mindestens 2 amorphen Polyurethan-Präpolymeren enthält, die dem Schmelzklebstoff unterschiedliche Glasumwandlungstemperaturen verleihen. Sie liegen einerseits über und andererseits unter Raumtemperatur. Die Präpolymeren werden aus Polyisocyanaten und unterschiedlichen Diolen hergestellt, nämlich vorzugsweise Polyesterdiolen einerseits und vorzugsweise Polyester-, Polyether- und anderen Polymer-Diolen andererseits. Der Schmelzklebstoff wird entweder durch Mischen der separat hergestellten Präpolymeren hergestellt oder

durch die Herstellung des zweiten Präpolymeren in dem ersten. Es werden in der Regel bei Raumtemperatur opake Schmelzklebstoffe erhalten, die nach dem Beispiel eine Viskosität von 91 Pa·s bei 130°C haben. Der Polyurethan-Schmelzklebstoff wird zum Verkleben von Holz verwendet. In der EP 0 369 607 wird ein feuchtigkeitshärtender Polyurethan-Schmelzklebstoff beschrieben, der mindestens zwei Polyurethan-Präpolymere enthält, wobei das erste Präpolymer eine Glasumwandlungstemperatur über Raumtemperatur hat und das zweite Präpolymer eine Glasumwandlungstemperatur darunter. Der Schmelzklebstoff wird aus Polyisocyanat und verschiedenen Diolen hergestellt, nämlich aus einem Polyetherdiol einerseits und einem Polyether-, Polyester- oder Polybutadiendiol andererseits. Das Beispiel III enthält 8,5 Gew.-% eines Polyesterdiols. Der Polyurethan-Schmelzklebstoff soll in einer oder in mehreren Stufen hergestellt werden können. In der Regel ist er bei Raumtemperatur transparent und hat gemäß Beispiel I nur eine Glasumwandlungstemperatur. Seine Viskosität liegt entsprechend den Beispielen zwischen 6,8 und 20 Pa·s bei 130°C. Der Schmelzklebstoff wurde zum Verkleben von Holz, Plastik und Stoff verwendet.

In der EP 0 472 278 wird ein Klebstoff aus einem Polyalkylenetherdiol, einem Polyalkylenethertriol, einem Polyesterpolyol und einem aliphatischen Isocyanat beschrieben. Es handelt sich dabei um einen feuchtigkeitshärtenden Schmelzklebstoff für Stoffe, Holz, Metall, Leder und Plastik.

In der EP 0 242 676 wird ein Verfahren zur Herstellung von aromatenlöslichen, als Lackbindemittel geeigneten, freie Isocyanatgruppen aufweisenden Polyurethanen beschrieben, die durch Umsetzung von Diisocyanaten, Makropolyolen des Molekulargewichtes 500 bis 10 000 und niedermolekularen Polyolen des Molekulargewichtes 62 bis 499 erhalten werden. Bei den letzteren handelt es sich um stark verzweigte Diole wie z. B. 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3, dessen Hydroxylgruppen noch mit ein oder zwei Ethoxy- oder Propoxyeinheiten verethert sein können. Die Polyurethane liegen als Lösung vor und werden als Bindemittel in feuchtigkeitshärtenden Einkomponentenlacken verwendet.

In der EP 0 511 566 wird ein feuchtigkeitshärtender Polyurethan-Schmelzklebstoff beschrieben, der aus a) einer bei Raumtemperatur flüssigen Polyolkomponente mit einem mittleren Molekulargewicht von 500 bis 5000 und b) einer bei Raumtemperatur kristallinen Polyolkomponente mit einem Molekulargewicht von 500 bis 10 000 sowie einem Gemisch aus einer Polyisocyanat-Komponente mit 2 unterschiedlich reaktiven NCO-Gruppen und einer Diisocyanatkomponente mit einer NCO-Reaktivität gegenüber Hydroxygruppen, die größer ist die der weniger reaktiven NCO-Gruppen der Polyisocyanat-Komponente mit zwei unterschiedlich reaktiven NCO-Gruppen. Die Schmelzklebstoffe werden vorzugsweise zum Verkleben von Glas und Glas-Kunststoff-Verbunden verwendet.

In der EP 0 455 400 wird ein feuchtigkeitshärtender Polyurethan-Schmelzklebstoff beschrieben, der im wesentlichen aus folgender Mischung besteht:

- a) 10 bis 90 Gew.-Teile eines ersten Polyurethan-Präpolymeren aus Polyhexamethylenadipat und
- b) 90 bis 10 Gew.-Teilen eines zweiten Polyurethan-Präpolymeren aus Polytetramethylenglykol mit einem Molekulargewicht M_n von mindestens 500.

Dieser Schmelzklebstoff eignet sich zum Verkleben von einigen synthetischen Polymeren, Holz, Papier, Leder, Gummi, Textilien einschließlich Non-wovens, und Metallen.

Es ist auch bekannt, feuchtigkeitshärtende Polyurethan-Schmelzklebstoffe in der Schuhindustrie zu verwenden.

So wird in der EP 0 125 008 ein Verfahren zum Verbinden einer Sohle mit einem Schuhoberteil beschrieben. Das Polyurethan wurde aus einem Diisocyanat, einem Hydroxypolyester und einem monofunktionellen Reaktanten hergestellt, wobei der monofunktionelle Reaktant vorzugsweise ein aliphatischer Alkohol mit 4 bis 14 Kohlenstoffatomen und einem Siedepunkt über 100°C ist. Nach dem Auftrag des Klebstoffs und vor der eigentlichen Verklebung durch Erwärmen und Pressen wird der Klebstoff der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt, um die Ketten zu verlängern. Dazu sind 10 bis 15 Minuten bei 80 bis 110°C und eine Feuchtigkeit, die einem Taupunkt von 40 bis 60°C entspricht, sowie eine anschließende Behandlung bei atmosphärischer Feuchtigkeit für 10 Minuten bis 18 Stunden notwendig.

Ein weiteres Verfahren zur Befestigung einer Sohle an einem Schuh ist in der EP 0 223 562 beschrieben. Zunächst wird ein feuchtigkeitshärtender lösungsmittelfreier Schmelzklebstoff auf die Sohle und/oder das Schuhobermaterial aufgebracht, dann wird die Klebstoffbeschichtung einer Heißhärtung mit Feuchtigkeit unterzogen, bis schließlich Sohle und Schuhobermaterial zusammengepreßt werden.

In der DE 26 09 266 wird ebenfalls ein Verfahren zum Verbinden von Schuhsohlen mit Schuhoberteilen beschrieben. Der Schmelzklebstoff wurde hergestellt durch Umsetzung eines Diisocyanats mit einem polymeren Polyol mit einem kristallinen Schmelzpunkt im Bereich von 40 bis 90°C. Nach dem Auftrag des Schmelzklebstoffs wird dieser z. B. mit Wasser in Kontakt gebracht und der so behandelte Überzug dann in einem durch Wärme erweichten Zustand gegen eine damit verträgliche Oberfläche gepreßt.

Schließlich sei auch noch auf die ältere, aber nicht vorveröffentlichte Anmeldung mit dem Aktenzeichen PCT/EP93/03216 hingewiesen. Dort ist von einem Kettenverlängerer keine Rede.

Die bekannten feuchtigkeitshärtenden Polyurethan-Schmelzklebstoffe weisen jedoch gravierende Nachteile bei ihrer Anwendung in der Schuhindustrie auf, die einer wirtschaftlichen Anwendung im breiten Umfang bisher entgegenstanden:

- Der Klebstoff sollte möglichst keine giftigen Stoffe enthalten, insbesondere keine Lösungsmittel.
- Es sollte bei einer Temperatur aufgetragen werden können, die für die Schuhmaterialien nicht zu hoch ist.
- Die zu verbindenden Schuhmaterialien sind vor allem Leder und Gummi.
- Der Klebstoff sollte bei der Applikationstemperatur ein geeignetes Fließverhalten und eine gute Benetzung haben, so daß er problemlos aufgetragen werden kann.
- Die Klebeverbindung sollte von Anfang an eine ausreichende Festigkeit für die weitere Verarbeitung haben. Das gilt insbesondere für die Kriechfestigkeit und die Anfangsfestigkeit, wobei die Aushärtung in angemessener Zeit und möglichst unter Umgebungsbedingungen erfolgen sollte. Das heißt,

der Klebstoff sollte innerhalb weniger Minuten so weit aushärten, daß seine Oberfläche nicht mehr klebrig ist, damit beschichtete Sohlen und Schuhoberteile nach dem Abkühlen problemlos gehandhabt und gelagert werden können, ohne daß sie zusammenkleben. Auch sollte die Bindung zwischen der Sohle und dem Schuhoberteil von Anfang an so fest sein, daß sie sich weder sofort noch nach einer Lagerung infolge geringer, aber ständiger Kräfte löst. Es muß also eine ausreichende Anfangsfestigkeit und vor allem eine hohe Kriechfestigkeit innerhalb der Taktzeiten der Schuhproduktion erzielt werden. Wünschenswert ist eine Aushärtung unter normalen Umgebungsbedingungen der Sohlenlagerung ($20 \pm 5^\circ\text{C}$, ca. 10% relative Luftfeuchtigkeit) in möglichst 24 Stunden, jedoch spätestens in 7 Tagen.

— Die Klebeverbindung sollte beim Gebrauch ausreichend fest und flexibel sein. Insbesondere ist die Kälteflexibilität von Bedeutung.

Die erfindungsgemäße Aufgabe besteht also darin, einen feuchtigkeitshärtenden Polyurethan-Schmelzklebstoff für die Schuhindustrie bereitzustellen, der mit Maschinen auftragbar ist, die in der Schuhproduktionslinie integriert sind, die keine Vorvernetzung mit Dampf und keine Trocknung in einem Klimakanal enthalten. Dazu müssen sie insbesondere eine hohe Kriechfestigkeit bei ausreichender Anfangsfestigkeit und Endfestigkeit in angemessener Zeit erreichen. Die übrigen Verarbeitungs- und Gebrauchseigenschaften sollten nicht verschlechtert werden. Das gilt insbesondere für die Giftigkeit und Kälteflexibilität.

Die erfindungsgemäße Lösung ist den Patentansprüchen zu entnehmen. Sie besteht in einem feuchtigkeitshärtenden Polyurethan-Schmelzklebstoff der folgende Komponente enthält:

- A) mindestens ein Polyurethan-Präpolymer aus
 - a) mindestens einem Polyisocyanat,
 - b) mindestens einem Polyalkylenglykol in einer Konzentration von mehr als 10 Gew.-%, bezogen auf den Schmelzklebstoff insgesamt,
 - c) mindestens einem Polyester glykol und
 - d) mindestens einem Kettenverlängerer sowie
- B) gegebenenfalls Zusätzen wie
 - d) ein Harz und
 - e) einen Stabilisator.

Unter einem "Polyurethan-Präpolymer" ist ein Oligourethan mit Isocyanat-Gruppen zu verstehen, das als Zwischenstufe zu den vernetzten Polyurethanen anzusehen ist. Mit "mindestens" ein Polyurethan-Präpolymer ist gemeint, daß der Klebstoff mindestens ein Maximum in der Verteilungskurve der Molekulargewichte hat. In der Regel entspricht deren Anzahl der Anzahl der separat hergestellten Präpolymere, aus denen sich bei rein physikalischer Mischung der Polyurethan-Schmelzklebstoff ergibt. Die obere Grenze der Anzahl der Präpolymere liegt also aus Praktikabilitätsgründen bei 3.

Unter einem "Polyisocyanat" ist eine niedermolekulare Verbindung mit 2 oder 3 Isocyanat-Gruppen zu verstehen. Die Diisocyanate werden bevorzugt, sie können aber bis zu ca. 10 Gew.-% an trifunktionellem Isocyanat enthalten. Mit steigendem Gehalt an trifunktionellem Isocyanat ist allerdings mit ungewollten Vernetzungen sowohl bei der Herstellung als auch bei der Verwendung des Schmelzklebstoffs zu rechnen. Neben aliphati-

schen und cycloaliphatischen Polyisocyanaten kommen vor allem aromatische Polyisocyanate in Frage. Konkrete Beispiele sind: Toluoldiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat und deren Mischungen. Unter Diphenylmethandiisocyanat wird sowohl das 4,4'- als auch das 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat verstanden. Vorzugsweise sollte das 2,4'-Isomere aber nicht mehr als 50 Gew.-% ausmachen. Es werden vorzugsweise ein oder zwei verschiedene Polyisocyanate eingesetzt. Vor allem wird reines 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat verwendet.

Seine Mischung mit dem 2,4'-Isomeren beeinflusst unter anderem den Gehalt an nicht umgesetztem Diisocyanat, die thermische Stabilität sowie die Länge der Reaktivierbarkeit des Klebstoff-Films. Der Anteil des Polyisocyanates im Schmelzklebstoff sollte 15 bis 35, vorzugsweise 20 bis 30 Gew.-% betragen.

Unter einem "Polyalkylenglykol" wird ein linearer Polyether mit 2 OH-Gruppen verstanden. Er hat vorzugsweise die allgemeine Formel $\text{HO}(-\text{R}-\text{O})_m-\text{H}$, wobei R ein Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 4 C-Atomen ist. Es kommen auch Copolymere in Frage, und zwar sowohl Blockpolymere als auch statistische Copolymere. Konkrete Polyalkylenglykole sind: Polyethylenglykol, Polytetramethylenglykol und vor allem Polypropylenglykol ($\text{R} = -\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$) vorzugsweise wird nur eine Art von Polyalkylenglykolen eingesetzt. Es können aber auch Mischungen verwendet werden aus 2 bis 3 Polyalkylenglykolen, die sich in ihrem mittleren Molekulargewicht oder in der Art ihrer Bausteine unterscheiden.

Die Menge des einzusetzenden Polyalkylenglykols — insbesondere des Polypropylenglykols — beträgt mindestens 10 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 70 und insbesondere 15 bis 35 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Polyurethan-Schmelzklebstoff insgesamt.

Vor allem ist reines Polypropylenglykol interessant. Sein mittleres Molekulargewicht sollte in der Regel zwischen 250 und 1000, vorzugsweise zwischen 350 und 600 und ganz besonders zwischen 400 und 450 liegen. (Gemeint ist das Zahlenmittel aufgrund von OH-Bestimmungen). Außerhalb des angegebenen Bereiches tritt eine deutliche Verringerung der positiven Wirkungen ein. Diese liegen unter anderem in der hohen Anfangsfestigkeit (= Festigkeit vor der Härtung), in der hohen Kriechfestigkeit (= Formbeständigkeit unter Einfluß von kleinen aber ständigen Kräften) und in den guten Fließeigenschaften bei den Anwendungstemperaturen.

Für diesen Zweck können unter Umständen auch andere Polymerdiole außerhalb des bevorzugten Bereiches eingesetzt werden, z. B. Polyesterdiole mit dem gleichen Molekulargewicht oder Tetraethylenglykol in der gleichen Menge wie Polypropylenglykol, vorzugsweise sollte die Menge dieser Polymerdiole, die außerhalb der bevorzugten Bereiche liegen, nicht größer als die der bevorzugten Polyalkylenglykole sein.

Unter einem "Polyesterglykol" wird ein Polyester mit 2 OH-Gruppen verstanden, vorzugsweise mit 2 endständigen OH-Gruppen. Sie werden auf bekanntem Wege hergestellt, sei es aus

- aliphatischen Hydroxycarbonsäuren oder aus
- aliphatischen Dicarbonsäuren mit 6 bis 12 C-Atomen und — insbesondere geradzähligen — Diolen mit 4 bis 8 C-Atomen.

Natürlich können auch entsprechende Derivate eingesetzt werden, z. B. Lactone, Methylester oder Anhy-

dride. Konkrete Ausgangsprodukte sind: 1,4-Butandiol, 1,4-Hexandiol, Adipin-, Azelain-, Sebazinsäure und Lacton. Die Säurekomponente kann bis zu 25 Mol-% einer anderen Säure enthalten, z. B. Cyclohexandicarbonsäure, Terephthalsäure und Isophthalsäure. Die Glykolkomponente kann bis zu 15 Mol-% eines anderen Diols enthalten, z. B. Diethylenglykol, 1,4-Cyclohexandimethanol. Neben Homopolymeren aus obigen Bausteinen sind vor allem Copolyester aus den folgenden Bausteinen oder deren Derivate wichtig:

- Adipinsäure, Isophthalsäure, Phthalsäure und Butandiol,
- Adipinsäure, Phthalsäure und Hexandiol,
- Adipinsäure, Isophthalsäure, Phthalsäure, Ethylenglykol, Neopentylglykol und 3-Hydroxy-2,2-dimethylpropyl-3-hydroxy-2,2-dimethylpropanoat und
- Adipinsäure, Phthalsäure, Neopentylglykol und Ethylenglykol.

Der Copolyester aus Adipinsäure, Isophthalsäure, Phthalsäure und Butandiol ist teilweise kristallin und hat eine hohe Viskosität. Er führt daher zu hohen Anfangsfestigkeiten. Der Copolyester aus Adipinsäure, Phthalsäure und Hexandiol hat eine niedrige Glasübergangstemperatur und führt daher zu einer verbesserten Kälteflexibilität.

Die Polyesterglykole sind also flüssig oder fest. Wenn sie fest sind, sind sie vorzugsweise amorph. Sie können aber auch schwachkristallin sein. Vorzugsweise wird eine Mischung aus teilweise kristallinen und amorphen Polyestern eingesetzt. Die Kristallinität ist allerdings so wenig ausgeprägt, daß sie sich in dem fertigen Schmelzklebstoff nicht durch Trübung bemerkbar macht. Der Schmelzpunkt der teilkristallinen Polyester liegt im Bereich von 40 bis 70°C, vorzugsweise im Bereich von 45 bis 65°C. Der Schmelzpunkt gibt die Temperatur an, bei der die kristallinen Bereiche des Materials schmelzen. Er wird differential-thermoanalytisch bestimmt durch den Endotherm-Hauptpeak. Vorzugsweise wird ein Polybutandioladipat mit einem Molekulargewicht von etwa 3500 und einem Schmelzpunkt von etwa 50°C als teilweise kristallines Polyesterglykol verwendet.

Das mittlere Molekulargewicht des Polyesterglykols (M_n) sollte zwischen 1500 und 30 000 liegen, vorzugsweise zwischen 2500 und 6000. Es wird aus der OH-Zahl berechnet. Das Molekulargewicht des Polyesterglykols ist von gewisser Bedeutung: Mit zunehmendem Molekulargewicht wird die Extrusion des Schmelzklebstoffs und die Penetration in Leder erschwert, mit abnehmendem Molekulargewicht wird der Schmelzklebstoff bei Raumtemperatur nicht genügend fest.

Die Polyesterglykole haben eine Glasumwandlungstemperatur (T_g) im Bereich von vorzugsweise -40°C bis $+50^\circ\text{C}$ und insbesondere im Bereich von -40 bis $+40^\circ\text{C}$. Die T_g wird aufgrund von DSC-Messungen mit einer Geschwindigkeit von $10^\circ\text{C}/\text{Min.}$ im zweiten Lauf als Mittelpunkt der Stufe bestimmt.

Zu den besonders geeigneten Polyesterglykolen gehören solche mit einer Glasübergangstemperatur von etwa -40°C bis $+40^\circ\text{C}$, mit einer Viskosität von etwa 3000 bis etwa 30 000 mPa·s bei 130°C (Brookfield, RVDV II + Thermosel) und mit einer Hydroxylzahl von etwa 27 bis 60.

Vorzugsweise wird ein Gemisch aus 2 bis 6, insbesondere 2 bis 4 Polyesterglykolen mit unterschiedlicher Glasumwandlungstemperatur eingesetzt. Zumindest ein

Polyesterglykol sollte eine Glasumwandlungstemperatur unter und einer über 0°C haben, wobei die Glasumwandlungstemperatur mindestens 10, vorzugsweise mindestens 30°C auseinander liegen. Der Anteil der Polyesterglykole mit der niedrigen Glasumwandlungstemperatur sollte im Bereich von 30 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise von 50 bis 90 Gew.-% liegen, bezogen auf die Gesamtmenge an Polyesterglykol.

Unter "Kettenverlängerer" sind Verbindungen mit mehreren — insbesondere zwei — funktionellen Gruppen wie —OH, —SH, —COOH und/oder Amin zu verstehen, die ein relativ niedriges Molekulargewicht haben. Im Falle von aromatischen Kettenverlängerern liegt es unter 500, bei aliphatischen Kettenverlängerern unter 300, vorzugsweise in beiden Fällen unter 250, insbesondere unter 200. Als konkrete Verbindungen seien beispielhaft genannt:

- aromatische Kettenverlängerer wie 1,4-Bis-(β -hydroxy-ethoxy-)benzol und ethoxyliertes und/oder propoxyliertes Bisphenol A (= 2,2-(4,4'-Dihydroxydiphenyl)-dimethylmethan,
- übliche gesättigte und ungesättigte Glykole wie Ethylenglykol oder Kondensate des Ethylenglykols, Butandiol-1,3, Butandiol-1,4, Butandiol-2,3, Propan-1,2, Propan-1,3, Neopentylglykol, Hexandiol-1,6, Bis-hydroxymethyl-cyclohexan, Dioxet-hoxyhydrochinon, Terephthalsäure-bis-glykolester, Bernsteinsäure-di-2-hydroxyethylamid, Bernsteinsäure-di-N-methyl-(2-hydroxy-ethyl)amid, 1,4-Di(2-hydroxymethyl-mercapto)-2,3,5,6-tetrachlorbenzol, 2-Methylenpropandiol-(1,3), 2-Methylpropandiol-(1,3), Thiodiglykol,
- aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Diamine wie Ethylendiamin, Hexamethyldiamin, 1,4-Cyclohexyldiamin, Piperazin, N-Methylpropylendiamin, Diaminodiphenylsulfon, Diaminodiphenylether, Diaminodiphenyldimethylmethan, 2,4-Diamino-6-phenyltriazin, Isophorondiamin, Dimmerfettssäurediamin, Diaminodiphenylmethan oder die Isomeren des Phenylendiamins. Weiterhin auch Carbohydrazide oder Hydrazide von Dicarbonsäuren,
- Aminoalkohole wie Ethanolamin, Propanolamin, Butanolamin, N-Methylethanolamin, N-Methylisopropanolamin; Diethanolamin, Triethanolamin sowie Di- oder Tri(Alkanolamine) sowie deren Alkoxylierungsprodukte,
- aliphatische, cycloaliphatische, aromatische und heterocyclische Mono- und Diaminocarbonsäuren wie Glycin, 1- und 2-Alanin, 6-Aminocapronsäure, 4-Aminobuttersäure, die isomeren Mono- und Diaminobenzoesäuren, die isomeren Mono- und Diaminonaphtheosäuren,
- Wasser.

Zur Einstellung eines geringen definierten Verzweigungsgrades können auch höherfunktionelle Kettenverlängerer in geringen Mengen eingesetzt werden, wie z. B. Trimethylolpropan oder Glycerin.

Im allgemeinen werden die Kettenverlängerer in Mengen von 0,1 — 16, vorzugsweise 1 — 8 Gew.-% zugegeben. Bei niedrigeren Konzentrationen nimmt der Effekt deutlich ab, bei höheren können unerwünschte Veränderungen bezüglich Haftung und Flexibilität auftreten. Natürlich können auch Mischungen von Kettenverlängerern eingesetzt werden.

Mit dem Zusatz des Kettenverlängerers wird vor al-

lem die Kriechbeständigkeit bei der Sohlenverklebung unmittelbar nach dem Verpressen — also im noch nicht abgebundenen Zustand — verbessert. Der Klebstoff muß nämlich nach dem Fügevorgang elastischen Rückstellkräften standhalten. So wird z. B. die Sohle beim Verpressen verformt und daher wirken auf die Füge-naht und auf den Klebstoff Rückstellkräfte ein. Bei unzureichender Anfangsfestigkeit und Kriechbeständigkeit öffnet sich die Fuge, so daß ein Spalt entsteht. Bei Schuhboden/Sohlen-Konstruktionen mit verdeckter Fugen-naht ist dieser Klebefehler nicht unmittelbar sichtbar. Die Verklebung wird in solchen Fällen jedoch durch die Verformung und die Spannungsbelastung während der Aushärtung stark geschwächt. Dieser Nachteil wird durch die Verwendung von Kettenverlängerern verhindert.

Die Kriechfestigkeit des Schmelzklebstoffes (= Formbeständigkeit der Verklebung gegen irreversible Verformung bei Einwirkung geringer Kräfte über längere Zeit) wird nicht nur durch die Polyesterglykole, sondern auch durch den Zusatz eines Kohlenwasserstoffharzes verbessert. Darunter werden Petroleum-, Kohlenteer- und Terpenharze verstanden. Sie haben im allgemeinen ein Molekulargewicht von weniger als 2000. Bevorzugte Kohlenwasserstoffharze sind modifizierte aromatische Kohlenwasserstoff-Harze, Terpenharze wie z. B. α - und β -Pinen- Polymere, niedermolekulare Polystyrole wie etwa Poly- α -methylstyrol, Kolophoniumester und Cumaron/Inden-Harze. Natürlich wirken diese Stoffe auch als Klebrigmacher.

Ihr Gewichtsanteil am Schmelzklebstoff beträgt 0 bis 15, insbesondere 3 bis 10 Gew.-%.

Mit den Stabilisatoren sind Zusätze gemeint, die die physikalischen Eigenschaften möglichst konstant halten sollen, insbesondere die Schmelzviskosität und die Farbe. Dazu kann mindestens einer der folgenden beispielhaft genannten Stoffe verwendet werden: Phosphorsäure, phosphorige Säure und Toluol-sulfonyl-isocyanat. Zweckmäßigerweise werden 0 bis 0,5, insbesondere 0,01 bis 0,1 Gew.-% des Stabilisators Toluol-sulfonyl-isocyanat zugesetzt.

Zur Beschleunigung der Härtingsreaktion können die bekannten Polyurethan-Katalysatoren zugesetzt werden, z. B. Diorganozinn-Verbindungen wie etwa Dibutylzinn-dilaurat oder eine Mercaptozinn-Verbindung. Ihre Menge reicht von 0 bis 1,5, insbesondere von 0,5 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Präpolymers.

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Schmelzklebstoffe jedoch keinerlei Lösungsmittel. Darunter werden inerte, organische Verbindungen mit einem Siedepunkt bis zu 200°C bei Normaldruck verstanden. Die erfindungsgemäßen Schmelzklebstoffe enthalten ferner vorzugsweise keine inerten Füllstoffe wie z. B. Tone, Carbonate und Titandioxid.

Der erfindungsgemäße Schmelzklebstoff wird aus den obigen Komponenten, vorzugsweise folgendermaßen zusammengesetzt:

- a) 15 bis 35 Gew.-% an Polyisocyanat,
- b) 10 bis 70, insbesondere 15 bis 35 Gew.-% an Polyalkylenglykol,
- c) 5 bis 65, insbesondere 30 bis 50 Gew.-% an Polyesterglykol,
- d) 0,1 bis 16, vorzugsweise 1 bis 8 Gew.-% an Kettenverlängerern,
- e) 0 bis 15, insbesondere 3 bis 10 Gew.-% an Harz und
- f) 0 bis 0,5, insbesondere 0,01 bis 0,1 Gew.-% an

Stabilisator.

Wichtig ist aber nicht nur der Gewichtsbereich der einzelnen Komponenten, sondern auch ihr Gewichtsverhältnis zueinander. So sollte das Verhältnis der reaktiven Gruppen NCO : OH 1,1 : 1 bis 2 : 1 betragen, insbesondere 1,15 : 1 bis 1,5 : 1. Das für eine konkrete Klebstoffzusammensetzung zu wählende NCO : OH-Verhältnis ist so zu wählen, daß der Schmelzklebstoff ein brauchbares Molekulargewicht hat, d. h. es sollte hoch genug sein, um eine gute Anfangsfestigkeit zu ergeben, andererseits aber niedrig genug sein, damit die Viskosität — auch ohne Lösungsmittel — ausreichend niedrig sowohl bei der Herstellung als auch bei der Anwendung ist. Außerdem sollte der Schmelzklebstoff noch mindestens 0,5 bis 3, vorzugsweise 1,0 bis 2 g an freien NCO-Gruppen pro 100 g Schmelzklebstoff haben, um eine ausreichende Härtung mit Feuchtigkeit zu ergeben. Der NCO-Gehalt wird bestimmt durch Titration.

Die Schmelzviskosität des erfindungsgemäßen Polyurethan-Schmelzklebstoffes liegt im allgemeinen im Bereich von 10 bis 300 Pas, vorzugsweise im Bereich von 20 bis 100. Die Schmelzviskosität wird bei 130°C nach Brookfield gemessen, indem man die Probe 15 min bei 130°C vorwärmt und anschließend den Wert abliest.

Die Art und die Menge der einzelnen Komponenten ist außerdem auch so zu wählen, daß sie verträglich sind. Ein Anzeichen dafür ist darin zu sehen, daß das Polyurethan-Präpolymer vorzugsweise nur eine Glasumwandlungstemperatur (T_g) im DSC-Diagramm hat. Maßgeblich ist dabei der zweite Lauf bei einer Temperaturerhöhung von 10°C/Min.

Das Polyurethan-Präpolymer gemäß der Erfindung kann sowohl in einer Stufe als auch in mehreren Stufen hergestellt werden. Bei dem mehrstufigen Verfahren wird z. B. zunächst das Polyisocyanat mit dem Polyalkylenglykol, dem Kettenverlängerer bzw. mit dem Polyesterglykol separat umgesetzt und dann die Umsetzungsprodukte miteinander gemischt. Möglich ist auch die Umsetzung des Polyisocyanats zunächst nur mit dem Polyalkylenglykol, dem Kettenverlängerer oder nur dem Polyesterglykol und die weitere Umsetzung dieses Vorproduktes in Gegenwart aller übrigen Reaktionsteilnehmer.

Vorzugsweise wird jedoch das Polyurethan-Präpolymer gemäß der Erfindung im Einstufenverfahren hergestellt. Dazu werden die Polyester- und Polyalkylenglykole sowie der Kettenverlängerer zunächst gemischt und dann 60 Min. bei 110 bis 130°C unter Vakuum dehydratisiert. Nach Abkühlung der Mischung auf etwa 90°C wird dann das Polyisocyanat zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wird wiederum auf 110 bis 130°C erwärmt. Wenn kein Katalysator zugesetzt wird, dauert es im allgemeinen ca. 60 Min., bis unter Vakuum die Umsetzung praktisch beendet ist, d. h. OH-Gruppen nicht mehr nachweisbar sind, bzw. höchstens einer Menge von 2 g/100 g Präpolymer vorhanden sind, oder aber die gewünschte Viskosität erreicht ist.

Falls die gewünschten Zusätze nicht bereits während der Bildung des Polyurethan-Präpolymers zugesetzt wurden, müssen sie nun zugesetzt und homogenisiert werden.

Da das Polyurethan-Präpolymer reaktive NCO-Gruppen aufweist, ist der Polyurethan-Schmelzklebstoff gegenüber Feuchtigkeit aus der Luft empfindlich. Es ist daher erforderlich, ihn während der Lagerung gegen Feuchtigkeit zu schützen. Dazu wird er zweck-

mäßigerweise in einem verschlossenen, trockenen und feuchtigkeitsundurchlässigen Behälter aus Aluminium, Weißblech oder Verbundfolien aufbewahrt.

Der erfindungsgemäße Schmelzklebstoff zeichnet sich im wesentlichen durch folgende wertvolle Eigenschaften aus:

- Er enthält kein Lösungsmittel. Die Konzentration des nicht umgesetzten MDIs beträgt weniger als 2,0%, insbesondere weniger als 1,0 Gew.-%.
- Er ist bei der Lagerung stabil, d. h. es findet keine Entmischung statt. Er ist bei der Auftragungstemperatur von z. B. 170°C relativ stabil, d. h. die Schmelzviskosität schwankt in einem Bereich von \pm max. einem Drittel, vorzugsweise einem Fünftel des Ausgangswertes innerhalb von 4 Stunden.
- Er läßt sich bei 110 bis 180°C leicht als frei fließende Schmelze auftragen.
- Sowohl Gummi als auch Leder werden ausreichend benetzt, und der Schmelzklebstoff dringt sogar relativ tief in faserige Materialien ein.
- Vor der Verfestigung bleibt genügend Zeit zur relativen Positionierung der Fügeteile.
- Beim Abkühlen unter den Umgebungsbedingungen entstehen sofort Bindungen mit einer hohen Anfangsfestigkeit und einer hohen Kriechfestigkeit. Auch sind die Schichten nach der Abkühlung nicht klebrig.
- Innerhalb der üblichen Lagerzeiten für Schuhhalbfabrikate werden annehmbare Festigkeiten erreicht. Die Verklebungen sind außerdem auch bei tiefen Temperaturen flexibel.
- Die Verklebung ist transparent.
- Die Verklebung ist nach der Aushärtung sehr beständig gegenüber Wasser.

Aufgrund dieser positiven Eigenschaften eignen sich die erfindungsgemäßen Schmelzklebstoffe zur Verklebung vieler Substrate, insbesondere zur Verklebung von offenporigen Materialien wie Holz, Leder oder Textilien, z. B. Geweben oder Nonwovens.

Besonders gute Klebeergebnisse erhält man dabei, wenn der Schmelzklebstoff mit einer Temperatur von 150°C bis 200°C, vorzugsweise 170°C bis 190°C auf vorgewärmte Substrate aufgetragen wird. Die Oberfläche des Substrates sollte eine Temperatur von 40 bis 180°C, insbesondere von 60 bis 100°C haben. Wird z. B. der Klebstoff mit einer Temperatur von 180°C auf Leder aufgetragen, das auf eine Temperatur von 80°C vorgeheizt wurde, werden nach Aushärtung des Klebstoffes Schälwerte zwischen 5 und 30 N/mm gemessen. Wird der Klebstoff mit 180°C auf Leder aufgetragen, welches Raumtemperatur hat, liegen die Schälwerte nur bei 1 bis 5 kg/cm, je nach Festigkeit und Faserstruktur des Leders.

Derselbe positive Effekt wird erreicht, wenn das bereits mit dem Klebstoff beschichtete Substrat auf 80 bis 180°C, vorzugsweise 120 bis 150°C nachgeheizt wird oder die Erhitzung des Materials parallel zum Klebstoffauftrag erfolgt.

Als Heizquelle kommen insbesondere in Frage: IR-Strahlen, Mikrowellen, Kontaktwärme oder heiße Luft und Wasserdampf.

Der positive Effekt wird durch die tiefere Penetration des Schmelzklebstoffes in das offenporige Material und die Verfestigung des Materials durch den Klebstoff nach der Aushärtung erreicht. Als ein weiterer Effekt können bei dieser Methode des Klebstoffgebrauches

auch Reaktionen des Schmelzklebstoffes mit freien $-OH$ - oder $-NH_2$ -Gruppen in den faserigen Materialien wie Textil sowie mit dem darin befindlichen Wasser während des Prozesses des Erwärmsens auftreten und so zu einer chemischen Verbindung im Material führen.

Daher eignen sich die erfindungsgemäßen Klebstoffe vorzugsweise zur Verwendung in der Schuhindustrie, insbesondere in Auftragsmaschinen, die in die Schuhproduktionslinie integrierbar sind, die keine Vorvernetzungsstufe mit Dampf bzw. Trockenkanal enthält.

Mit "Schuh" ist die äußere Fußbekleidung gemeint, und zwar nicht nur das verkaufsfähige Endprodukt, sondern auch die Zwischenprodukte dafür.

Mit "Sohle" ist die Schuhauflagefläche gemeint, wobei die Absätze mit eingeschlossen sind.

Die erfindungsgemäßen Schmelzklebstoffe eignen sich besonders vorteilhaft zum Befestigen von Sohlen an Schuhoberteilen, darüber hinaus aber auch zum Befestigen von unter Spannung stehenden Substraten und zum Verkleben von Leder.

Gegenstand der Erfindung ist daher auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Klebstoffe zum Befestigen von Sohlen am Schuhobermaterial, insbesondere aus Leder, und zwar in folgenden Arbeitsschritten:

1. Gegebenenfalls Vorbehandlung der Sohle und/oder des Schuhobermaterials, z. B. durch Aufrauen, Grundieren, Halogenieren, Abwischen mit Lösungsmitteln usw.,
2. Auftrag einer Schicht des Schmelzklebstoffes bei 110 bis 180°C auf mindestens eine der zu befestigenden Flächen, wobei die andere entweder keinen Klebstoff zu enthalten braucht oder aber einen Lösungsmittelklebstoff bzw. einen Dispersionsklebstoff,
3. Zusammendrücken der zu verklebenden Flächen und
4. gegebenenfalls Kühlen der zu verklebenden Fläche.

Vor dem Auftrag des erfindungsgemäßen Schmelzklebstoffes werden die Sohle bzw. das Schuhobermaterial zweckmäßigerweise vorbehandelt. Dabei handelt es sich um bekannte Methoden wie z. B. Aufrauen, Abwischen mit Lösungsmitteln oder Grundieren mit einem Primer oder Halogenieren von bestimmten Gummikomponenten.

Der Schmelzklebstoff enthält beim Auftragen vorzugsweise kein Lösungsmittel.

Der Klebstoff wird vorzugsweise mit einer Auftragsmaschine in einer Dicke von 0,05 bis 0,7 mm aufgetragen. Nach dem Auftrag einer Schicht des Schmelzklebstoffes und vor dem Zusammendrücken der zu verklebenden Flächen kann der Schmelzklebstoff auch abgekühlt und das vorgefertigte Material gelagert werden, solange eine Aushärtung vermieden wird. Vor dem Zusammendrücken ist dann die Probe wieder auf 110 bis 180°C zu erwärmen, wenn der Klebstoff nur auf ein Substrat appliziert wurde, und auf 50 bis 100°C, wenn beide Substrate mit Klebstoff beschichtet wurden.

Die Aushärtung kann unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt werden. Insbesondere sind sie durch Einwirkung von Feuchtigkeit aus der Luft erreicht. Dazu sollte die relative Luftfeuchtigkeit mehr als 25% bei 20°C betragen. Unter diesen Bedingungen dauert die Aushärtung mindestens 24 Stunden. Die Umgebungsbedingungen können allerdings auch schwanken, z. B. im Bereich von $20 \pm 5^\circ\text{C}$. Die relative Luftfeuchtigkeit

sollte allerdings nicht weniger als 10% betragen, um in einem Zeitraum von 3 bis 7 Tagen zu einer Aushärtung zu kommen.

Bei der Verwendung des erfindungsgemäßen Schmelzklebstoffes in der Schuhindustrie ergeben sich folgende Vorteile:

- Er ermöglicht ein System, welches ohne weiteres in die Produktionslinie integrierbar ist.
- Aufgrund der hohen Kriech- und Anfangsfestigkeit ermöglicht er eine deutlich höhere Produktivität.
- Die Festigkeit der Verklebungen mit Leder ist überraschend gut.
- Unter Umständen reicht ein einseitiger Auftrag, z. B. mit PU-Sohlen.

Gegenstand der Erfindung sind daher auch die unter Verwendung des erfindungsgemäßen Klebstoffes hergestellten Schuhe.

Die Erfindung wird nun anhand von Beispielen im einzelnen erläutert.

Beispiele

A) Ausgangsstoffe

Polyester A ist ein teilweise kristallines Copolyester-Glykol aus Isophthalsäure, Butandiol, Phthalsäuredimethylester und Adipinsäure. Polyester A besitzt ein Molekulargewicht von etwa 3500, eine Hydroxyl-Zahl von 27 bis 34, bestimmt nach DIN 53 240, eine Glasübergangstemperatur von etwa -20°C , bestimmt mittels DSC, und eine Viskosität bei 100°C von etwa 30 000 mPa·s und bei 130°C von etwa 5000 mPa·s, bestimmt mit einem Brookfield-Viskosimeter (LVT4).

Polyester B ist ein teilweise kristallines Copolyester-Glykol aus Phthalsäuredimethylester, Adipinsäure und Hexandiol. Es besitzt ein Molekulargewicht von etwa 3500, eine Hydroxyl-Zahl von 27 bis 34, bestimmt nach DIN 53 240, eine Glasübergangstemperatur von etwa -40°C , bestimmt mittels DSC, und eine Viskosität bei 130°C von etwa 3000 mPa·s, bestimmt mit einem Brookfield-Viskosimeter (LVT4).

Polyester C ist ein festes amorphes Copolyester-Glykol aus Isophthalsäure, Neopentylglykol, Ethylenglykol, Adipinsäure, Phthalsäure und 3-Hydroxy-2,2-dimethylpropyl-3-hydroxy-2,2-dimethylpropanoat. Es besitzt ein Molekulargewicht von etwa 3500, eine Hydroxyl-Zahl von 31—39, bestimmt nach DIN 53 240, eine Glasübergangstemperatur von etwa $+30^\circ\text{C}$, bestimmt mittels DSC, und eine Viskosität bei 130°C von etwa 30 000 mPa·s, bestimmt mit einem Brookfield-Viskosimeter (LVT4).

Polyester I ist ein festes amorphes Copolyester-Glykol mit einem Molekulargewicht von etwa 3500, einer Hydroxyl-Zahl von 27—34, bestimmt nach DIN 53 240, einer Glasübergangstemperatur von etwa 20°C , bestimmt mittels DSC, und einer Viskosität bei 130°C von etwa 7000 mPa·s, bestimmt mit einem Brookfield-Viskosimeter (LVT4). Die Polyester-Materialien sind im Handel zu beziehen durch Hüls AG, Troisdorf, Deutschland.

Das Polypropylenglykol besitzt ein Molekulargewicht von etwa 425 und ist erhältlich bei Miles Inc., Pittsburgh, PA.

Das Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (MDI) ist erhältlich bei Miles Inc., Pittsburgh.

B) Herstellung

Bei dem folgenden Beispiel wurde der Polyurethan-Klebstoffe hergestellt durch etwa 60minütiges Dehydratisieren der angegebenen Mengen an Butandiol-1,4, Polyesterglykol-Mischung und Polypropylenglykol bei einer Temperatur von etwa 110 bis etwa 130°C unter Vakuum. Nach Kühlen auf etwa 90°C wurde die Mischung mit der angegebenen Menge Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (MDI) versetzt und bei einer Temperatur von etwa 110 bis 130°C unter Vakuum etwa 60 Min. lang umgesetzt. Im Anschluß an die Reaktion wurde das Präpolymer in einen feuchtigkeitsdichten Behälter gegeben.

Zusammensetzung:

1150 g Polypropylenglykol
92 g Butandiol-1,4
575 g Polyesterdiol A
115 g Polyesterdiol B
115 g Polyesterdiol C
115 g Polyesterdiol I
1244 g MDI

C) Untersuchung

Die Viskosität wurde mit einem Brookfield Thermocell-Viskosimeter gemessen: Nach 15minütigem Erwärmen eines Röhrchens mit der Polyurethan-Schmelze auf die angegebenen Temperaturen wurde der Wert abgelesen. Die Schmelzstabilität der Polyurethan-Schmelze wurde durch Messen der Viskositätszunahme im Laufe von 2 Stunden bei 170°C bestimmt. Nach 0 Min. wurde 18,3 Pas erhalten, nach 30 Min. 10,6, nach 60 Min. 10,8 und nach 120 Min. 11,5.

Patentansprüche

1. Feuchtigkeithärtender Polyurethan-Schmelzklebstoff, enthaltend

A) mindestens ein Polyurethan-Präpolymer aus

- a) mindestens einem Polyisocyanat,
- b) mindestens einem Polyalkylenglykol in einer Konzentration von mehr als 10 Gew.-%, bezogen auf den Schmelzklebstoff insgesamt,
- c) mindestens einem Polyesterglykol und
- d) mindestens einem Kettenverlängerer sowie

B) gegebenenfalls Zusätzen wie

- e) ein Harz und
- f) einen Stabilisator.

2. Schmelzklebstoff nach Anspruch 1 mit folgender Zusammensetzung:

- a) 15 bis 35 Gew.-% an Polyisocyanat,
- b) 10 bis 70, insbesondere 15 bis 35 Gew.-% an Polyalkylenglykol,
- c) 5 bis 65, insbesondere 30 bis 50 Gew.-% an Polyesterglykol,
- d) 0,1 bis 16, insbesondere 1 bis 8 Gew.-% an Kettenverlängerer
- e) 0 bis 15, insbesondere 3 bis 10 Gew.-% an Harz und
- f) 0 bis 0,5, insbesondere 0,01 bis 0,1 Gew.-% an Stabilisator.

3. Schmelzklebstoff nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyisocyanat ein

aromatisches Diisocyanat ist, insbesondere ein Diisocyanat, ausgesucht aus der Gruppe Toluoldiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat und 2,4''-Diphenylmethandiisocyanat sowie deren Mischungen.

4. Schmelzklebstoff nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyalkylenglykol ein Polypropylenglykol ist, das ein Molekulargewicht von 250 bis 1000, insbesondere 350 bis 600 und vorzugsweise zwischen 400 und 425 hat.

5. Schmelzklebstoff nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, gekennzeichnet durch mindestens 2 Polyesterglykole mit unterschiedlicher Glasumwandlungstemperatur nach DSC-Messungen (Tg).

6. Schmelzklebstoff nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Glasumwandlungstemperaturen im Bereich von -40 bis +50°C, insbesondere von -40 bis +40°C liegen, wobei eine Glasumwandlungstemperatur unter und eine über 0°C liegt und wobei die Glasumtemperaturen mindestens 10, vorzugsweise mindestens 30°C auseinander liegen.

7. Schmelzklebstoff nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Molekulargewichte der Polyesterglykole zwischen 1500 und 30 000 liegen, vorzugsweise zwischen 2500 und 6000, und daß die Polyesterglykole flüssig, amorph und/oder schwach kristallin sind.

8. Schmelzklebstoff nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Kettenverlängerer eine Verbindung mit mehreren funktionellen Gruppen wie -OH, -SH und/oder Amin eingesetzt wird, die ein Molekulargewicht von weniger als 250 hat, insbesondere Butandiol-1,4.

9. Schmelzklebstoff nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Harz ein Kohlenwasserstoff-Harz ist, insbesondere ein modifiziertes aromatisches Kohlenwasserstoff-Harz oder Terpen-Kohlenwasserstoff-Harz.

10. Schmelzklebstoff nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß er Stabilisator Toluol-sulfonyl-Isocyanat ist.

11. Schmelzklebstoff nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das PU-Präpolymer im DSC-Diagramm nur eine Tg hat.

12. Schmelzklebstoff nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß er eine Schmelzviskosität im Bereich von 10 bis 300, vorzugsweise von 20 bis 100 Pas bei 130°C hat.

13. Herstellung des Schmelzklebstoffes nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche im Ein- oder Mehrstufenverfahren, insbesondere im Einstufenverfahren.

14. Verwendung des Schmelzklebstoffes nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche zum Verkleben von offenporigen Materialien wie Holz, Leder oder Textilien, z. B. Geweben oder Nonwovens.

15. Verwendung des Schmelzklebstoffes nach mindestens einem der Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man die Substrate vor, bei oder nach dem Klebstoffauftrag erwärmt.

16. Verwendung des Schmelzklebstoffes nach An-

spruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß man die Substratoberfläche vor dem Auftrag des Schmelzklebstoffes auf 40 bis 180°C, insbesondere auf 60 bis 100°C erwärmt.

17. Verwendung des Schmelzklebstoffes nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß man die Substratoberfläche bei oder nach dem Schmelzstoffauftrag auf 80 bis 180, vorzugsweise auf 120 bis 150°C erwärmt. 5

18. Verwendung des Schmelzklebstoffs nach mindestens einem der vorangegangenen Ansprüche in der Schuhindustrie, insbesondere in Auftragsmaschinen, die in die Schuhproduktionslinie integrierbar sind, die keine Vorvernetzungsstufe mit Dampf bzw. keinen Trockenkanal enthält. 10 15

19. Verwendung nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß er zur Befestigung von Sohlen am Schuhobermaterial, insbesondere aus Leder verwendet wird, und zwar in folgenden Arbeitsschritten: 20

1. Gegebenenfalls Vorbehandlung der Sohle und/oder des Schuhobermaterials, z. B. durch Aufrauen, Grundieren, Halogenieren, Abwischen mit Lösungsmitteln usw.

2. Auftrag einer Schicht des Schmelzklebstoffes bei 110 bis 180°C auf mindestens eine der zu befestigenden Flächen, wobei die andere entweder keinen Klebstoff zu enthalten braucht oder aber einen Lösungsmittelklebstoff bzw. einen Dispersionsklebstoff, 25 30

3. Zusammendrücken der zu verklebenden Flächen und

4. gegebenenfalls Kühlen der zu verklebenden Fläche. 35

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

THIS PAGE BLANK (USPTO)

H 1337/1747 PCT
06.04.1995

A moisture-curing polyurethane hotmelt adhesive

This invention relates to a moisture-curing polyurethane hotmelt adhesive, to its production and to its use in the shoe industry.

A "moisture-curing polyurethane hotmelt adhesive" in the context of the present invention is a substantially solventless adhesive containing urethane groups which is sold at room temperature and which, after application in the form of a melt, sets not only physically by cooling, but also by chemical reaction of the isocyanate groups still present with moisture. It is only after this chemical curing, which is accompanied by an increase the size of the molecule, that the adhesive acquires its final properties.

Corresponding moisture-curing polyurethanes hotmelt adhesives are known for various substrates.

EP 0 421 154 describes a rapidly crystallizing, isocyanate-containing polyurethane system which is based on a polyester diol A with a melting point of 30 to 60°C and a polyester diol B with a melting point of 65 to 150°C and also a polyisocyanate D. It may also contain a diol C with a molecular weight of < 400 as chain extender. The polyurethane system may be directly prepared from these components in a single stage, although its production may also comprise several stages. The polyurethane system obtained in this way is partly crystalline and is intended to be used as an assembly adhesive, but especially as a bookbinding adhesive.

DE 32 36 313 describes a hotmelt adhesive which consists of 20 to 90% by weight of a prepolymeric isocyanate and 5 to 50% by weight of a low molecular weight ketone resin and which may also contain 0 to 75% by weight of a thermoplastic

polyurethane. The prepolymeric isocyanate is a reactive polyurethane prepolymer of

1. an aromatic diisocyanate and/or
2. a prepolymer of this isocyanate,
3. a polyether or a polyester containing OH groups and
4. a short-chain diol.

In the only Production Example, 74 g of tripropylene glycol are added as chain extender in addition to 516 g of a polyester diol. The prepolymer is prepared from the components in a single stage and has a viscosity of 50 to 40,000 Pa·s at 20°C. The hotmelt adhesive is suitable for the bonding of thermoplastics and thermosets, foams, painted surfaces, wood and wood-based materials, paper, leather, leathercloth, rubber, textiles, nonwoven materials and metals.

EP 0 340 906 describes a polyurethane hotmelt adhesive containing a mixture of at least two amorphous polyurethane prepolymers which provide the hotmelt adhesive with different glass transition temperatures. The glass transition temperatures are respectively above and below room temperature. The prepolymers are prepared from polyisocyanates and various diols, namely preferably polyester diols on the one hand and preferably polyester, polyether and other polymer diols on the other hand. The hotmelt adhesive is prepared either by mixing of the separately prepared prepolymers or by preparing the second prepolymer in the first. The hotmelt adhesives obtained are generally opaque at room temperature and, according to the Example, have a viscosity of 91 Pa·s at 130°C. The polyurethane hotmelt adhesive is used for bonding wood.

EP 0 369 607 describes a moisture-curing polyurethane hotmelt adhesive which contains at least two polyurethane prepolymers, the first prepolymer having a glass transition temperature above room temperature and the second prepolymer

having a glass transition temperature below room temperature.

The hotmelt adhesive is prepared from polyisocyanate and various diols, namely a polyether diol on the one hand and a polyether, polyester or polybutadienediol on the other hand.

Example III contains 8.5% by weight of a polyester diol. The polyurethane hotmelt adhesive can be produced in one or more stages. It is generally transparent at room temperature and, according to Example I, has only one glass transition temperature. According to the Examples, it has a viscosity of 6.8 to 20 Pa·s at 130°C. The hotmelt adhesive is used for bonding wood, plastics and fabrics.

EP 0 472 278 describes an adhesive of a polyalkylene ether diol, a polyalkylene ether triol, a polyester polyol and an aliphatic isocyanate. The adhesive in question is a moisture-curing hotmelt adhesive for fabrics, wood, metal, leather and plastics.

EP 0 242 676 describes a process for the production of polyurethanes containing free isocyanate groups which are soluble in aromatic solvents and which are suitable as lacquer binders, being obtained by reaction of diisocyanates, macropolyols with a molecular weight of 500 to 10,000 and low molecular weight polyols with a molecular weight of 62 to 499.

The low molecular weight polyols are highly branched diols such as, for example 2,2,4-trimethylpentane-1,3-diol, of which the hydroxyl groups may be etherified with one or two ethoxy or propoxy units. The polyurethanes are present in the form of a solution and are used as binders in moisture-curing one-component paints.

EP 0 511 566 describes a moisture-curing polyurethane hotmelt adhesive consisting of a) a polyol component liquid at room temperature with an average molecular weight of 500 to

5,000 and b) a polyol component crystalline at room temperature with a molecular weight of 500 to 10,000 and also a mixture of a polyisocyanate component with two NCO groups of different reactivity and a diisocyanate component with an NCO reactivity to hydroxy groups which is greater than that of the less reactive NCO groups of the polyisocyanate component containing two differently reactive NCO groups. The hotmelt adhesives are preferably used for bonding glass and glass/plastic composites.

EP 0 455 400 describes a moisture-curing polyurethane hotmelt adhesive consisting essentially of the following mixture:

- a) 10 to 90 parts by weight of a first polyurethane prepolymer of polyhexamethylene adipate and
- b) 90 to 10 parts by weight of a second polyurethane prepolymer of polytetramethylene glycol with a molecular weight M_n of at least 500.

This hotmelt adhesive is suitable for bonding certain synthetic polymers, wood, paper, leather, rubber, textiles, including nonwovens, and metals.

It is also known that moisture-curing polyurethane hotmelt adhesives can be used in the shoe industry. Thus, **EP 0 125 008** describes a process for bonding a sole to a shoe upper. The polyurethane is prepared from a diisocyanate, a hydroxypolyester and a monofunctional reactant, the monofunctional reactant preferably being an aliphatic alcohol containing 4 to 14 carbon atoms and having a boiling point above 100°C. After application of the adhesive and before the actual bonding process involving heating and pressing, the adhesive is exposed to atmospheric moisture to extend the chains. This requires a time of 10 to 15 minutes at 80 to

110°C, moisture corresponding to a dew point of 40 to 60°C and subsequent treatment in atmospheric moisture for 10 minutes to 18 hours.

Another process for fixing a sole to a shoe is described in **EP 0 223 562**. In this process, a moisture-curing solventless hotmelt adhesive is applied to the sole and/or to the shoe upper material and the adhesive coating is subsequently subjected to heat curing with moisture until, finally, the sole and the shoe upper material are pressed together.

DE 26 09 266 describes another process for bonding shoe soles to shoe uppers. The hotmelt adhesive is prepared by reaction of a diisocyanate with a polymeric polyol having a crystalline melting point of 40 to 90°C. After application, the hotmelt adhesive is contacted, for example, with water and the coating thus treated is subsequently pressed in a heat-softened state against a surface compatible therewith.

Finally, reference is made to earlier, but hitherto unpublished application **PCT/EP93/03216**. No chain extender is mentioned in this document.

Unfortunately, known moisture-curing polyurethane hotmelt adhesives have serious disadvantages when used in the shoe industry which, hitherto, have been an obstacle to their economic use on a large scale. A suitable adhesive should have the following properties:

- The adhesive should not contain any toxic substances, especially solvents.
- It should lend itself to application at a temperature which is not too high for the shoe materials.
- The shoe materials to be joined are, above all, leather and rubber.

- The adhesive should show suitable flow behavior and should have good wetting at the application temperature so that it can be applied without difficulty.
- The adhesive bond should show adequate strength from the outset for subsequent processing. This applies in particular to its creep resistance and to its early strength, curing of the adhesive being required to take place in a reasonable time under ambient conditions. In other words, the adhesive should set in a few minutes to such an extent that its surface is no longer tacky so that, after cooling, coated soles and shoe uppers can readily be handled and stored without sticking together.

The bond between the sole and the shoe upper should also be so strong from the outset that it does not separate either immediately or after storage under the effect of light, but constant forces. Accordingly, it must have adequate early strength and, above all, a high creep resistance within the cycle times of shoe production. Under the normal ambient conditions used for sole storage ($20 \pm 5^{\circ}\text{C}$, $>$ approx. 10% relative air humidity), the adhesive should ideally cure in 24 hours and in no more than 7 days.

- The adhesive bond should be sufficiently strong and flexible in use. Flexibility at low temperatures is particularly important.

Accordingly, the problem addressed by the present invention was to provide a moisture-curing polyurethane hotmelt adhesive for the shoe industry that could be applied by machines integrated into the shoe production line which does not comprise any preliminary crosslinking with steam or a drying tunnel. To this end, the adhesives would have to

develop in particular high creep resistance for adequate early strength and ultimate strength in a reasonable time. The other processing and performance properties of the adhesive would not be affected. This applies in particular to factory hygiene requirements and to flexibility at low temperatures.

The solution provided by the invention is defined in the claims. It lies in a moisture-curing polyurethane hotmelt adhesive containing the following components:

- A) at least one polyurethane prepolymer of
 - a) at least one polyisocyanate,
 - b) at least one polyalkylene glycol in a concentration of more than 10% by weight, based on the hotmelt adhesive as a whole,
 - c) at least one polyester glycol and
 - d) at least one chain extender and
- B) optionally additives, such as
 - e) a resin and
 - f) a stabilizer.

A "polyurethane prepolymer" in the context of the present invention is an oligourethane containing isocyanate groups which may be regarded as an intermediate stage to the crosslinked polyurethanes. "At least" one polyurethane prepolymer means that the adhesive has at least one peak in the molecular weight distribution curve. They generally correspond in number to the number of separately prepared prepolymers from which the polyurethane hotmelt adhesive is obtained by purely physical mixing. Accordingly, the upper limit to the number of prepolymers is 3 for reasons of practicability.

A "polyisocyanate" in the context of the present invention is a low molecular weight compound containing two or

three isocyanate groups. The diisocyanates are preferred, although they may contain up to about 10% by weight of trifunctional isocyanate. However, with increasing content of trifunctional isocyanate, unwanted crosslinking can be expected to occur both in the production and in the use of the hotmelt adhesive. Besides aliphatic and cycloaliphatic polyisocyanates, aromatic polyisocyanates above all are suitable for the purposes of the invention. Specific examples are toluene diisocyanate, diphenyl methane diisocyanate and mixtures thereof. Diphenyl methane diisocyanate is understood to be both 4,4'- and 2,4'-diphenyl methane diisocyanate and 2,2'-diphenyl methane diisocyanate and mixtures thereof. One or two different polyisocyanates are preferably used. Above all, a mixture of 2,4'- and 4,4'-diphenyl methane diisocyanate in a ratio of about 1:1 is used. Its mixture with the 2,4'-isomer influences inter alia the content of unreacted diisocyanate and also the thermal stability and the length of the reactivatability time of the adhesive film. The percentage content of the polyisocyanate in the hotmelt adhesive should be from 15 to 45% by weight and is preferably from 25 to 40% by weight.

A "polyalkylene glycol" is understood to be a linear polyether containing two OH groups. It preferably corresponds to the general formula $\text{HO}(-\text{R}-\text{O})_m-\text{H}$, where R is a hydrocarbon radical containing 2 to 4 carbon atoms. Copolymers (both block polymers and statistical copolymers) are also suitable.

Specific examples of polyalkylene glycols are polyethylene glycol, polytetramethylene glycol and, above all, polypropylene glycol ($\text{R} = -\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$). Preferably, only one type of polyalkylene glycol is used. However, mixtures of 2 to 3 polyalkylene glycols differing in their average molecular

weight and/or in the nature of their structural elements may also be used.

The quantity of polyalkylene glycol (especially polypropylene glycol) used is at least 10% by weight, preferably from 10 to 70% by weight and more preferably from 15 to 35% by weight, based on the polyurethane hotmelt adhesive as a whole.

Polypropylene above all is of interest. Its average molecular weight should generally be between 100 and 1,000, preferably between 250 and 700, more preferably between 350 and 600 and most preferably between 400 and 450 (by average molecular weight is meant the number average based on OH measurements, the molecular weight distribution optionally showing several peaks). Outside the range mentioned, there is a distinct reduction in the positive effects. These are inter alia the higher early strength (= strength before curing), the high creep resistance (= dimensional stability under the effect of light and constant forces) and the favorable flow properties at the application temperatures. In some cases, other polymer diols outside the preferred range, for example polyether ester diols (polyethers which, in addition to the ether groups, also contain ester groups in small measure) with the same molecular weight, may also be used for this purpose in the same quantity as polypropylene glycol.

A "polyester glycol" is understood to be a polyester containing two OH groups, preferably two terminal OH groups.

They are prepared in known manner either from

- a) aliphatic hydroxycarboxylic acids
- or from
- b) aliphatic dicarboxylic acids containing 6 to 12 carbon atoms and diols, more particularly even-numbered diols,

containing 4 to 8 carbon atoms.

Corresponding derivatives, for example lactones, methyl esters or anhydrides, may of course also be used. Specific starting products are butane-1,4-diol, hexane-1,6-diol, adipic acid, azelaic acid, sebacic acid and lactone. The acid component may contain up to 25 mole-% of another acid, for example cyclohexane dicarboxylic acid, terephthalic acid and isophthalic acid. The glycol component may contain up to 15 mole-% of another diol, for example diethylene glycol, 1,4-cyclohexane dimethanol. Besides homopolymers of the above-mentioned structural units, copolyesters of the following structural units or derivatives thereof are particularly important:

1. adipic acid, isophthalic acid, phthalic acid and butanediol,
2. adipic acid, phthalic acid and hexanediol,
3. adipic acid, isophthalic acid, phthalic acid, ethylene glycol, neopentyl glycol and 3-hydroxy-2,2-dimethylpropyl-3-hydroxy-2,2-dimethyl propanoate and
4. adipic acid, phthalic acid, neopentyl glycol and ethylene glycol.

The preferred copolyester of adipic acid, isophthalic acid, phthalic acid and butanediol is partly crystalline and has a high viscosity. Accordingly, it leads to high early strengths. The copolyester of adipic acid, phthalic acid and hexanediol has a low glass transition temperature and, accordingly, leads to improved flexibility at low temperatures.

Accordingly, the polyester glycols are liquid or solid. Where they are solid, there are preferably amorphous or show low crystallinity. A mixture of partly crystalline and

amorphous polyesters is preferably used. However, crystallinity is so lightly pronounced that its presence is not reflected in clouding in the final hotmelt adhesive. The melting point of the partly crystalline polyester is in the range from 40 to 120°C and preferably in the range from 50 to 95°C. The melting point is the temperature at which the crystalline parts of the material melt. It is determined by differential thermoanalysis in the form of the main endothermal peak. A polyester glycol based on butanol, adipic acid, isophthalic acid and phthalic acid with a molecular weight of about 3,500 and a softening point of around 90°C is preferably used as the partly crystalline polyester glycol.

The average molecular weight of the polyester glycol (M_n) should be between 1,500 and 50,000 and is preferably between 2,500 and 6,000. It is calculated from the OH value. The molecular weight of the polyester glycol has a certain importance: with increasing molecular weight, extrusion of the hotmelt adhesive and its penetration into leather become more difficult whereas, with decreasing molecular weight, the hotmelt adhesive is not sufficiently firm at room temperature.

The polyester glycols have a glass transition temperature (T_g) preferably in the range from -50°C to +50°C and more preferably in the range from -40°C to 40°C. The glass transition temperature is determined by DSC measurement at a rate of 10°C/min. in the second run as the middle point of the stage.

Particularly suitable polyester glycols include those with a glass transition temperature of about -40°C to 0°C, a viscosity of about 1,000 to about 30,000 mPa·s at 130°C (Brookfield, RVDV II + Thermosel) and a hydroxyl value of around 20 to 60.

A mixture of 2 to 6 and, more particularly, 2 to 4 polyester glycols with different glass transition temperatures is preferably used. At least one polyester glycol should have a glass transition temperature in the range from -40 to 0°C, the percentage content of this polyester glycol being from 10 to 100% by weight and preferably from 50 to 90% by weight, based on the total quantity of polyester glycol.

As usual in polyurethane chemistry, "chain extenders" are understood to be low molecular weight compounds containing several, more particularly two, functional groups such as -OH, -SH, -COOH and/or amine. However, these compounds should be used in the production of the hotmelt adhesive. They may be added at any phase of the production cycle, for example in a one-pot process together with the other reactants or even after termination of the polyisocyanate/polyol reaction.

The molecular weights of the chain extenders are below 500 in the case of aromatic chain extenders, below 300 in the case of aliphatic chain extenders and preferably below 250 and, more preferably, below 200 in both cases. The following are specific examples of chain extenders:

- aromatic chain extenders, such as 1,4-bis-(β -hydroxyethoxy)-benzene and ethoxylated and/or propoxylated bisphenol A (= 2,2-(4,4'-dihydroxydiphenyl)-dimethyl methane, terephthalic acid-bis-glycol ester, 1,4-di-(2-hydroxymethylmercapto)-2,3,5,6-tetrachloro-benzene;
- typical saturated and unsaturated glycols, such as ethylene glycol, or condensates of ethylene glycol, butane-1,3-diol, butane-1,4-diol, butane-2,3-diol, propane-1,2-diol, propane-1,3-diol, neopentyl glycol, hexane-1,6-diol, bis-hydroxymethyl cyclohexane, succinic

acid di-2-hydroxyethylamide, succinic acid di-N-methyl-(2-hydroxyethyl)-amide, 2-methylene propane-1, 3-diol, 2-methylpropane-1,3-diol, thiodi-glycol;

- aliphatic, cycloaliphatic and aromatic diamines, such as ethylenediamine, hexamethylenediamine, 1,4-cyclohexylenediamine, piperazine, N-methyl propylenediamine, diaminodiphenyl sulfone, diaminodiphenyl ether, diaminodiphenyl dimethyl methane, 2,4-diamino-6-phenyl triazine, isophoronediamine, dimer fatty acid diamine, diaminodiphenyl methane or the isomers of phenylenediamine (but also carbohydrazides or hydrazides of dicarboxylic acids);
- aminoalcohols, such as ethanolamine, propanolamine, butanolamine, N-methyl ethanolamine, N-methyl isopropanolamine; diethanolamine, triethanolamine and di- or tri-(alkanolamines) and alkoxylation products thereof;
- aliphatic, cycloaliphatic, aromatic and heterocyclic mono- and diaminocarboxylic acids, such as glycine, 1- and 2-alanine, 6-aminocaproic acid, 4-aminobutyric acid, the isomeric mono- and diaminobenzoic acids, the isomeric mono- and diaminonaphthoic acids
and
- water.

To establish a defined, low degree of branching, it is also possible to use chain extenders of higher functionality, for example trimethylol propane or glycerol, in small quantities.

The chain extenders are added in quantities of generally 0.1 to 16% by weight and preferably 1 to 8% by weight. At lower concentrations there is a distinct reduction in the

effect whereas, at higher concentrations, unwanted changes in adhesion and flexibility can occur. Mixtures of chain extenders may of course also be used.

Above all, the addition of the chain extender improves creep resistance in the sole bonding phase immediately after pressing, i.e. before the adhesive has set. This enables the adhesive to withstand elastic recovery forces after the joining process. For example, the sole is deformed during pressing so that recovery forces act both on the seam and on the adhesive. If the early strength and creep resistance of the adhesive are inadequate, the seam opens so that a gap is formed. In shoe upper/sole constructions with a hidden seam, this fault is not immediately visible. In cases such as these, however, the bond is seriously weakened by the deformation and by the stress applied during curing. This disadvantage is prevented by the use of chain extenders.

The creep resistance of the hotmelt adhesive (= dimensional stability of the bond against irreversible deformation on prolonged exposure to gentle forces) can be improved by the addition of a hydrocarbon resin. Hydrocarbon resins are understood to be petroleum, coal tar and terpene resins. They generally have a molecular weight of less than 2,000. Preferred hydrocarbon resins are modified aromatic hydrocarbon resins, terpene resins such as, for example, α - and β -pinene polymers, low molecular weight polystyrenes, such as for example poly- α -methyl styrene, colophony esters and coumarone/indene resins. These substances do of course also act as tackifiers. Their percentage content by weight in the hotmelt adhesive is from 0 to 20% by weight and, more particularly, from 3 to 10% by weight.

Stabilizers are additives which are intended to keep the

physical properties, more particularly melt viscosity and color, substantially constant. At least one of the following substances mentioned by way of example may be used for this purpose: phosphoric acid, phosphorous acid and toluene sulfonyl isocyanate. It is best to use from 0 to 0.5% by weight and, more particularly, from 0.01 to 0.1% by weight of toluene sulfonyl isocyanate as stabilizer.

The curing reaction may be accelerated by addition of known polyurethane catalysts, for example diorganotin compounds, such as dibutyl tin dilaurate for example, or a mercaptotin compound. The catalyst is used in a quantity of 0 to 0.15% by weight and, more particularly, in a quantity of 0.05 to 0.1% by weight, based on the weight of the prepolymer.

The hotmelt adhesive according to the invention is made up of the above components, preferably as follows:

- a) 15 to 45% by weight of polyisocyanate,
- b) 10 to 70% by weight and, more particularly, 15 to 35% by weight of polyalkylene glycol,
- c) 5 to 65% by weight and, more particularly, 20 to 40% by weight of polyester glycol,
- d) 0.1 to 16% by weight and preferably 1 to 8% by weight of chain extenders,
- e) 0 to 20% by weight and, more particularly, 3 to 10% by weight of resin and
- f) 0 to 0.5% by weight and, more particularly, 0.01 to 0.1% by weight of stabilizer.

However, it is not only the percentages by weight of the individual components which are important, their ratios by weight to one another are also important. Thus, the ratio of the reactive NCO and OH groups to one another should be 1.05:1 to 2:1 and preferably 1.10:1 to 1.5:1. The NCO:OH ratio to be

selected for a specific adhesive composition should be selected so that the hotmelt adhesive has a useful molecular weight, i.e. it should be high enough to produce high early strength, but on the other hand low enough to ensure that viscosity (even in the absence of solvent) is sufficiently low both during production and in use. In addition, the hotmelt adhesive should contain at least 0.5 to 3 g and, preferably, 1.0 to 2 g of free NCO groups per 100 g of hotmelt adhesive to ensure adequate curing with moisture. The NCO content is determined by titration.

The melt viscosity of the polyurethane hotmelt adhesive according to the invention is generally in the range from 4 to 100 Pas and preferably in the range from 10 to 40 Pas. The melt viscosity is determined at 170°C using a Brookfield viscosimeter by preheating the sample for 15 minutes at 170°C and then reading off the value.

In addition, the nature and quantity of the individual should also be selected in such a way that they are compatible. An indication of this may be seen in the fact that the polyurethane prepolymer preferably has only one glass transition temperature (T_g) in the DSC curve. The second run carried out at a heating rate of 10°C/minute is crucial in this regard.

The polyurethane prepolymer according to the invention may be prepared both in a single stage and in several stages.

In the multistage process, for example, the polyisocyanate is first separately prepared with the polyalkylene glycol, the chain extender and the polyester glycol, after which the reaction products are mixed together. The polyisocyanate may also be initially reacted solely with the polyalkylene glycol, the chain extender or the polyester glycol and the reaction

product obtained subsequently reacted in the presence of all the other reactants.

However, the polyurethane prepolymer according to the invention is preferably produced by a single-stage process.

In this process, the polyester and polyalkylene glycols and the chain extender are first mixed and then dehydrated in vacuo for 60 minutes at 130°C. The polyisocyanate is then added. The reaction mixture is reheated to 150-180°C. In the absence of a catalyst, it generally takes about 60 minutes to complete the reaction in vacuo so that no more OH groups can be detected.

Unless the required additives have been introduced during the formation of the polyurethane prepolymer, they have to be added and homogenized at this stage.

Since the polyurethane prepolymer contains reactive NCO groups, the polyurethane hotmelt adhesive is sensitive to moisture from the air. Accordingly, it has to be protected against moisture in storage. To this end, it is best stored in a sealed, dry and moisture-proof container of aluminium, tin or composite films.

The hotmelt adhesive according to the invention is essentially distinguished by the following valuable properties:

- It does not contain any solvent. The concentration of the unreacted MDI is less than 2.0% and, more particularly, less than 1.0% by weight.
- It is stable in storage, i.e. no separation takes place.
It is relatively stable at the application temperature of, for example, 170°C, i.e. the melt viscosity varies over a range of \pm max. one third and preferably one fifth of the starting value over a period of 4 hours.

- It can readily be applied as a free-flowing melt at 110 to 180°C.
- Good bonding results are obtained, even with leathers having a high fat content. In some cases, pretreatment, for example with a primer, may be unnecessary.
- Both rubber and leather are sufficiently wetted and the hotmelt adhesive even penetrates relatively deeply into fibrous materials.
- Before setting, sufficient time remains for positioning the parts to be joined relative to one another.
- During cooling under the ambient conditions, bonds with high early strength and high creep resistance are immediately formed. In addition, the layers are not tacky after cooling.
- Acceptable strengths are achieved over the usual storage times for semi-finished shoes. In addition, the bonds are flexible even at low temperatures.
- The bond can be transparent, i.e. non-cloudy.
- After curing, the bond is highly resistant to water, heat and mechanical stressing.
- The strengths are so high that the cycle times normally used in the shoe industry can be maintained.

By virtue of these positive properties, the hotmelt adhesives according to the invention are suitable for the bonding of many substrates, more particularly fibrous materials, such as wood, leather or textiles, for example fabrics or nonwovens.

Particularly good bonding results are obtained when the hotmelt adhesive is applied to preheated substrates at a temperature of 150°C to 200°C and preferably at a temperature of 170°C to 190°C. The surface of the substrate should have

a temperature of 40 to 180°C and, more particularly, 60 to 100°C. If, for example, the adhesive is applied at 180°C to leather preheated to 80°C, peel strengths of 5 to 30 N/mm are measured after curing of the adhesive. If the adhesive is applied at 180°C to leather at room temperature, the peel strengths are only 1 to 5 N/mm, depending on the strength and fiber structure of the leather.

The same positive effect is obtained if the substrate already coated with adhesive is subsequently heated to 80 to 180°C and preferably to a temperature of 120 to 150°C or if the material is heated during application of the adhesive.

Suitable heat sources are, in particular, infrared radiation, microwaves, contact heat or hot air and steam.

The positive effect is achieved by the relatively deep penetration of the hotmelt adhesive into the open-pore material and by the compacting of the material by the adhesive after curing. In addition, in this method of using the adhesive, the hotmelt adhesive can react with free -OH- or -NH₂- groups in the fibrous materials, such as textile, and with the water present therein during the heating process, thus leading to chemical bonding in the material.

Accordingly, the adhesives according to the invention are eminently suitable for use in the shoe industry, more particularly in application machines designed for integration in the shoe production line which does not have any steam-operated preliminary crosslinking stage or drying tunnel.

By "shoe" is meant the outer foot covering, i.e. not only the saleable end product, but also the intermediate products therefor. By "sole" is meant the entire shoe tread surface, including the heels.

The hotmelt adhesives according to the invention may be

used with particular advantage for fixing soles to shoe uppers and, in addition, for fixing substrates under tension and for bonding leather. Accordingly, the present invention also relates to the use of the adhesives according to the invention for fixing soles to shoe upper material, more particularly of leather, in the following working steps:

1. optionally pretreatment of the sole and/or the shoe upper material,
2. application of a layer of the hotmelt adhesive at 110 to 180°C to at least one of the surfaces to be joined; the other surface either does not have to contain any adhesive or may contain a solvent-based adhesive or dispersion adhesive,
3. pressing the surfaces to be joined together, pressures lower by a factor of 2 to 4 by comparison with the contact adhesives normally used being sufficient, and
4. optionally cooling the surface to be bonded during or after pressing.

Before the hotmelt adhesive according to the invention is applied, the sole and the shoe upper material are best pretreated. This is done by known methods, for example by roughening, wiping with solvents or priming with a primer or halogenation of certain rubber components.

The hotmelt adhesive preferably contains no solvent on application.

The adhesive is preferably applied by machine in a thickness of 0.05 to 0.7 mm. After a layer of the hotmelt adhesive has been applied and before the surfaces to be bonded are pressed together, the hotmelt adhesive may even be cooled and the material thus prepared may be stored as long as curing is avoided. Before pressing, the sample has to be reactivated

by heating to a temperature of 40 to 180°C.

Curing may be carried out under various conditions. In particular, the adhesive is cured by exposure to moisture from the air and/or the substrates. To this end, the relative air humidity should be more than 25% at 20°C. Under these conditions, curing lasts at least 24 hours. However, the ambient conditions may even vary, for example by $\pm 5^\circ\text{C}$ at 20°C.

However, the relative air humidity should not be less than 10% if the adhesive is to cure over a period of 3 to 7 days.

The moisture may even be applied in accordance with **DE 39 42 616**.

Where the hotmelt adhesive according to the invention is used in the shoe industry, the following advantages are achieved:

- It provides for a system which may readily be integrated in the production line, i.e. without delaying the production cycle and without any need for additional outlay on machines and energy.
- By virtue of its high creep resistance and early strength and the unnecessary drying times, it provides for distinctly higher productivity.
- Bond strength in the bonding of leather is considerably higher than before.
- In some cases, it is sufficient to apply the adhesive to one side of the upper material, for example in the bonding of PU soles.

Accordingly, the present invention also relates to shoes produced using the adhesive according to the invention.

The invention is illustrated by the following Examples.

Examples

A) Starting materials:

Polyester A is a partly crystalline copolyester glycol of isophthalic acid, butanediol, phthalic acid dimethyl ester and adipic acid. Polyester A has a molecular weight of around 3,500, a hydroxyl value of 27 to 34, as determined in accordance with DIN 53240, a glass transition temperature of around -20°C, as determined by DSC, and a viscosity of around 30,000 mPa·s at 100°C and around 5,000 mPa·s at 130°C (as determined with a Brookfield LVT4 viscosimeter).

Polyester B is a partly crystalline copolyester glycol or phthalic acid dimethyl ester, adipic acid and hexanediol. It has a molecular weight of around 3,500, a hydroxyl value of 27 to 34, as determined in accordance with DIN 53240, a glass transition temperature of around -40°C, as determined by DSC, and a viscosity of around 3,000 mPa·s at 130°C, as determined with a Brookfield LVT4 viscosimeter.

Polyester C is a solid amorphous copolyester glycol of isophthalic acid, neopentyl glycol, ethylene glycol, adipic acid, phthalic acid and 3-hydroxy-2,2-dimethylpropyl-3-hydroxy-2,2-dimethylpropanoate. It has a molecular weight of around 3,500, a hydroxyl value of 31 to 39, as determined in accordance with DIN 53240, a glass transition temperature of around +30°C, as determined by DSC, and a viscosity of around 30,000 mPa·s at 130°C, as determined with a Brookfield LVT4 viscosimeter.

Polyester I is a solid, amorphous copolyester glycol with a molecular weight of around 3,500, a hydroxyl value of 27 to 34, as determined in accordance with DIN 53240, a glass transition temperature of around 20°C, as determined by DSC,

and a viscosity at 130°C of around 7,000 mPa·s, as determined with a Brookfield LVT4 viscosimeter. The polyester materials are commercially available through Hüls AG, Troisdorf, Germany.

The polypropylene glycol has a molecular weight of around 425 and is obtainable from Miles Inc., Pittsburgh, PA.

The isomer mixture of diphenyl methane-2,4'-diisocyanate and diphenyl methane-4,4'-diisocyanate (MDI) is obtainable from Miles Inc., Pittsburgh.

B) Production

In the following Example, the polyurethane adhesive was prepared by dehydrating the quantities of butane-1,4-diol, polyester glycol mixture and polypropylene glycol shown in vacuo for about 60 minutes at a temperature of 130°C. The quantity of diphenyl methane isocyanate (MDI) shown was then added to the mixture, followed by reaction in vacuo for about 60 minutes at a temperature of around 170°C. After the reaction, the prepolymer was placed in a moisture-proof container.

Composition:

1150 g polypropylene glycol
92 g butane-1,4-diol
575 g polyester diol A
115 g polyester diol B
115 g polyester diol C
115 g polyester diol I
1244 g MDI isomer mixture

C) Viscosity measurement

Viscosity was measured with a Brookfield Thermocell viscosimeter. After a tube containing the polyurethane melt had been heated for 15 minutes to the temperatures shown, the value was read off. The stability of the polyurethane melt was determined by measuring the increase in viscosity over a period of 2 hours at 170°C. A value of 18.3 Pa·s was obtained after 0 minute, a value of 10.6 Pa·s after 30 minutes, a value of 10.8 Pa·s after 60 minutes and a value of 11.5 Pa·s after 120 minutes.

CLAIMS

1. A moisture-curing polyurethane hotmelt adhesive containing
 - A) at least one polyurethane prepolymer of
 - a) at least one polyisocyanate,
 - b) at least one polyalkylene glycol in a concentration of more than 10% by weight, based on the hotmelt adhesive as a whole,
 - c) at least one polyester glycol and
 - d) at least one chain extender and
 - B) optionally additives, such as
 - e) a resin and
 - f) a stabilizer.
2. A hotmelt adhesive as claimed in claim 1 with the following composition:
 - a) 15 to 45% by weight of polyisocyanate,
 - b) 10 to 70% by weight and, more particularly, 15 to 35% by weight of polyalkylene glycol,
 - c) 5 to 65% by weight and, more particularly, 20 to 40% by weight of polyester glycol,
 - d) 0.1 to 16% by weight and, more particularly, 1 to 8% by weight of chain extender,
 - e) 0 to 20% by weight and, more particularly, 3 to 10% by weight of resin and
 - f) 0 to 0.5% by weight and, more particularly, 0.01 to 0.1% by weight of stabilizer.
3. A hotmelt adhesive as claimed in claim 1 or 2, characterized in that the polyisocyanate is an aromatic diisocyanate, more particularly a diisocyanate selected from the group consisting of toluene diisocyanate, 4,4'-diphenyl methane diisocyanate and 2,4'-diphenyl methane diisocyanate

and mixtures thereof.

4. A hotmelt adhesive as claimed in claim 1, 2 or 3, characterized in that the polyalkylene glycol is a polypropylene glycol which has a molecular weight of 100 to 1,000, more particularly 250 to 700 and preferably 350 to 600.

6. A hotmelt adhesive as claimed in any of claims 1 to 4, characterized by at least one polyester glycol with a glass transition temperature (Tg), as measured by DSC, of -40 to 0°C.

6. A hotmelt adhesive as claimed in at least one of claims 1 to 5, characterized by at least two polyester glycols with different glass transition temperatures (Tg), as measured by DSC.

7. A hotmelt adhesive as claimed in claim 6, characterized in that the glass transition temperatures of the polyester mixture are in the range from -50 to +50°C and, more particularly, from -40 to +40°C, one glass transition temperature being below 0°C and the other above 0°C.

8. A hotmelt adhesive as claimed in at least one of claims 1 to 7, characterized in that the molecular weights of the polyester glycols are between 1,500 and 50,000 and preferably between 2,500 and 6,000 and in that the polyester glycols are liquid, amorphous and/or weakly crystalline.

9. A hotmelt adhesive as claimed in at least one of claims 1 to 8, characterized in that the chain extender is a compound containing several functional groups, such as -OH, -SH and/or amine, which has a molecular weight below 500 in the case of an aromatic chain extender and a molecular weight below 300 in the case of an aliphatic chain extender, the preferred chain extender being a diol.

10. A hotmelt adhesive as claimed in at least one of the

preceding claims, characterized in that the resin is a hydrocarbon resin, more particularly a modified aromatic hydrocarbon resin or terpene hydrocarbon resin.

11. A hotmelt adhesive as claimed in at least one of the preceding claims, characterized in that the stabilizer is toluene sulfonyl isocyanate.

12. A hotmelt adhesive as claimed in at least one of the preceding claims, characterized in that the PU prepolymer has only one Tg in the DSC curve.

13. A hotmelt adhesive as claimed in at least one of the preceding claims, characterized in that it has a melt viscosity of 4 to 100 and preferably 10 to 40 Pa.s at 170°C.

14. The production of the hotmelt adhesive claimed in at least one of the preceding claims by a single-stage or multistage process, more particularly by a single-stage process.

15. The use of the hotmelt adhesive claimed in at least one of the preceding claims for bonding open-pore materials, such as wood, leather or textiles, for example woven fabrics or nonwovens.

16. The use of the hotmelt adhesive claimed in at least one of the preceding claims, characterized in that the substrates are heated before, during or after application of the adhesive.

17. The use of the hotmelt adhesive claimed in claim 16, characterized in that the surface of the substrate is heated to a temperature of 40 to 180°C and, more particularly, to a temperature of 60 to 100°C before application of the hotmelt adhesive.

18. The use of the hotmelt adhesive claimed in claim 16 or 17, characterized in that the surface of the substrate is

heated to a temperature of 80 to 180°C and preferably to a temperature of 120 to 150°C during or after application of the hotmelt adhesives.

19. The use of the hotmelt adhesive claimed in at least one of the preceding claims in the shoe industry, more particularly in application machines designed for integration in the shoe production line which does not contain a steam-operated preliminary crosslinking stage or a drying tunnel.

20. The use claimed in claim 19, characterized in that the hotmelt adhesive is used to fix soles to shoe upper material consisting in particular of a fibrous material, such as leather or textile, in the following working steps:

1. optionally pretreatment of the sole and/or shoe upper material, for example by roughening, priming, halogenation, wiping with solvents, etc.;
2. application of a layer of the hotmelt adhesive at 110 to 180°C to at least one of the surfaces to be joined; the other surface either does not have to contain any adhesive or may contain a solvent-based adhesive or a dispersion adhesive,
3. pressing of the surfaces to be joined together, and
4. optionally cooling of the surface to be joined during or after bonding

Abstract

A moisture-curing polyurethane hotmelt adhesive

The hotmelt adhesive according to the invention contains

- A) at least one polyurethane prepolymer of
 - a) at least one polyisocyanate, more particularly toluene diisocyanate and/or MDI,
 - b) at least one polyalkylene glycol in a concentration of more than 10% by weight, based on the hotmelt adhesive as a whole, more particularly polypropylene glycol,
 - c) at least one polyester glycol, preferably at least two polyester glycols with different glass transition temperatures and
 - d) at least one chain extender and
- B) optionally additives, such as
 - e) a resin, more particularly a hydrocarbon resin, and
 - f) a stabilizer, more particularly toluene sulfonyl isocyanate.

The hotmelt adhesive preferably has a melt viscosity of 4 to 100 Pa·s at 170°C. The PU prepolymer has only one Tg in the DSC curve. The hotmelt adhesive is distinguished by high creep resistance and high early and ultimate strengths. Accordingly, it is mainly used in the shoe industry, more particular, in application machines designed for application in the shoe production line which does not contain any steam-operated preliminary crosslinking stage or a drying tunnel.

Abstract (continued)

The hotmelt adhesive is preferably produced by a single-stage process. The adhesive is particularly suitable for fibrous materials, such as leather and textiles.